

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **2004-262702**(43)Date of publication of application : **24.09.2004**

(51)Int.Cl.

G01B 13/32  
B01D 53/86  
B01D 53/94  
B01J 23/02  
B01J 23/10  
B01J 23/63  
B01J 32/00  
B01J 37/03  
C01F 7/16  
C01F 17/00  
C01G 25/00  
F01N 3/10

(21)Application number : **2003-053597**(71)Applicant : **TOYOTA MOTOR CORP**(22)Date of filing : **28.02.2003**(72)Inventor : **TAKESHIMA SHINICHI****(54) PRODUCTION METHOD FOR COMPOSITE OXIDE**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a composite oxide containing elements homogeneously dispersed and mixed.

**SOLUTION:** In the production method, an organic phase containing an organic compound which, when hydrolyzed, generates a hydroxide of a first element is brought into contact with an aqueous phase containing a second element as an ion; thus, the organic compound is hydrolyzed at the interface between the two phases to form the hydroxide of the first element, and the second element is taken in by the resultant formed product. Then, the formed product is baked to yield a composite oxide containing the first and second elements. By incorporating a third element into the aqueous phase, a composite oxide containing the third element, in addition to the first and second elements, is produced. In this method, the aqueous phase may further contain the third or succeeding element as an ion; thus, a formed product further containing the third or succeeding element can be yielded, and the composite oxide containing the third or succeeding element, in addition to the first and second elements, is yielded.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

**12.05.2004**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

By contacting the organic phase which dissolved the organic compound which hydrolyzes and generates the hydroxide of the 1st element, and the aqueous phase which contains the 2nd element as ion The manufacture approach of the multiple oxide which incorporates the 2nd element in this product and is characterized by calcinating the product obtained and manufacturing the multiple oxide of the 1st element and the 2nd element while making the hydrolysis reaction of the organic compound in those interfaces generate the hydroxide of the 1st element.

[Claim 2]

The manufacture approach of a multiple oxide according to claim 1 that the multiple oxide with which said product is further obtained including the element of the 3rd henceforth including the element of the 3rd henceforth as ion in the aqueous phase is a multiple oxide of the element of the 1st, 2nd, and 3rd henceforth.

[Claim 3]

The manufacture approach of a multiple oxide according to claim 1 or 2 that the system of reaction is the emulsion system or micro emulsion system of a water-in-oil type.

[Claim 4]

The manufacture approach of the multiple oxide according to claim 3 which is within the limits whose path of the aqueous phase of a water-in-oil type micro emulsion is 2-40nm.

[Claim 5]

Said organic compound is a metal alkoxide or an acetate metal complex, and the ion of the element of the 3rd henceforth is the 2nd and/or the manufacture approach of a multiple oxide given in an inorganic-acid metal salt, then any 1 existing term of claims 1-4.

[Claim 6]

The manufacture approach of the catalyst support for emission gas purification characterized by manufacturing the catalyst support for emission gas purification by the manufacture approach of a publication in any 1 term of claims 1-5.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the manufacture approach of a multiple oxide. In more detail, in case a multiple oxide is manufactured using the hydrolysis reaction in the interface of an organic phase and the aqueous phase, it is making ion exist in the aqueous phase, and is related with the new hydrolysis approach that the compound acid oxide which two or more elements distributed to homogeneity more can be manufactured.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Generally, alkali is added in the water solution of the powder coincidence calcinating method and two or more metal mineral salt which mixes the powder of the precursors, such as each metallic oxide or a carbonate, and a hydroxide, as the manufacture approach of multiple oxide powder, and is calcinated, it neutralizes in it, and the coprecipitation method which generates the colloidal dispersion liquid of an oxide or a hydroxide, and the alkoxide method which adds water to two or more metal alkoxides which dissolved in the organic solvent, and is hydrolyzed to them are learned.

[0003]

By the powder coincidence calcinating method, there is a limit which can carry out [detailed]-izing of the powder, and an elevated temperature needs to be calcinated to obtain a multiple oxide from powder. In elevated-temperature baking, grain growth is carried out and surface area falls. It is difficult to obtain the impalpable powder of the multiple oxide which is high surface area in fact, and was completely equalized on atomic level.

[0004]

With a coprecipitation method, although the particle size of the colloidal particle which uses the neutralization precipitation reaction of two or more inorganic ion which can be set in a water solution, and is generated is detailed, since it is dependent on pH, each colloidal particle tends to turn into a particle of an independent metallic oxide or a metal hydroxide, respectively, and the precipitation reaction of each inorganic ion does not generate too the multiple oxide mixed by homogeneity on atomic level.

[0005]

Although the old alkoxide method uses hydrolysis of two or more metal alkoxides which can be set in an organic solvent, since stability and the rate of a hydrolysis reaction had a difference according to the class of metal alkoxide, it was not what generates the multiple oxide which there is priority which generates oxide between metals and was too mixed by homogeneity on atomic level.

[0006]

On the other hand, after compounding a catalytic activity particle (multiple oxide particles, such as a noble-metals particle and the Seria zirconia) in a micro emulsion, the approach of compounding oxide support at the reaction place at the circumference of the catalytic activity particle to coincidence is proposed (JP,10-216517,A, JP,7-246343,A). These suppress sintering by particle migration of a catalytic activity particle, are patents to control the heat deterioration of a catalyst, and do not improve the dispersibility of the metal ion which constitutes a multiple oxide like this design.

[0007]

One of the important applications of a multiple oxide is a catalyst and catalyst support, and it has an internal combustion engine's catalyst for exhaust gas purification especially. For example, while having the engine performance which purifies the hydrocarbon in an internal combustion engine's exhaust gas, a carbon monoxide, and nitrogen oxides, in the oxidizing atmosphere, adding cerium oxide in quest of the oxygen

storage ability which stores oxygen and emits oxygen in reducing atmosphere is examined. However, as for cerium oxide, the cerium zirconium multiple oxide with which it added the zirconia etc. in order to give thermal resistance since performance degradation was large is proposed at the elevated temperature (JP,8-215569,A). However, since a cerium zirconium multiple oxide is manufactured by the above-mentioned alkoxide method also in this case, by baking of about 600 degrees C, the metal ion (element) is not mixed by homogeneity on atomic level.

[0008]

[Patent reference 1]

JP,8-215569,A

[Patent reference 2]

JP,10-216517,A

[Patent reference 3]

JP,7-246343,A

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

This invention aims at offering manufacture of the new multiple oxide which makes it possible to manufacture the multiple oxide with which the metal ion (element) was mixed by homogeneity on atomic level in view of the present condition of the above conventional techniques.

[0010]

[Means for Solving the Problem]

If the 2nd metallic element is made to exist not in an organic phase but in the aqueous phase in case the hydrolysis reaction of the organometallic compound containing the 1st metallic element is performed, as a result of repeating research wholeheartedly, in order that this invention may solve the above-mentioned purpose The 2nd metallic element in the aqueous phase is incorporated in the hydrolysis product of the 1st metallic element to generate, and, moreover, the 1st metallic element and 2nd metallic element in the product complete a header and this invention for it being possible to manufacture what was mixed by homogeneity on atomic level. That is, this invention offers the following.

[0011]

(1) By contacting the organic phase which dissolved the organic compound which hydrolyzes and generates the hydroxide of the 1st element, and the aqueous phase which contains the 2nd element as ion The 2nd element is incorporated in this product in the process in which the hydrolysis reaction of the organic compound in those interfaces is made to generate the hydroxide of the 1st element. The manufacture approach of the multiple oxide characterized by calcinating the compound hydroxide (precursor) obtained and manufacturing the multiple oxide of the 1st element and the 2nd element.

[0012]

(2) The manufacture approach of a multiple oxide given in the above (1) whose multiple oxide with which said product is further obtained [ in the aqueous phase ] including the element of the 3rd henceforth including the element of the 3rd henceforth as ion in addition to the 2nd element ion is a multiple oxide of the element of the 1st, 2nd, and 3rd henceforth.

[0013]

(3) The manufacture approach of a multiple oxide given in the above (1) and (2) whose system of reaction is the emulsion system or micro emulsion system of a water-in-oil type.

[0014]

(4) The manufacture approach of a multiple oxide given in the above (3) which is within the limits whose path of the aqueous phase of a water-in-oil type micro emulsion is 2-40nm.

[0015]

(5) The manufacture approach of a multiple oxide given in above-mentioned (1) - (4) said whose organic compound is a metal alkoxide or an acetate metal complex and whose ion of the 2nd and/or the element of the 3rd henceforth is it of an inorganic-acid metal salt.

[0016]

(6) The above (1) The manufacture approach of the catalyst support for emission gas purification characterized by manufacturing the catalyst support for emission gas purification by the manufacture approach of a publication to - (5).

[0017]

[Embodiment of the Invention]

The class of multiple oxide manufactured by the process of this invention does not have limited \*\*

exceptionally. What is necessary is just the multiple oxide which contains the 1st element and 2nd element at least. The system of a multiple oxide is well-known in many textbooks, a handbook, etc. Most can add the 2nd metallic element and the oxide of many elements which form metallic oxides, such as an alumina, a zirconia, Seria, a silica, an iron oxide, manganese oxide, chrome oxide, and yttrium oxide, can form a multiple oxide. The things itself what kind of elements form a multiple oxide are known. To all those multiple oxides, this invention is applicable, as long as a hydrolysis nature organic compound raw material or the charge of an inorganic metal salt field exists.

[0018]

Here, on these specifications, since it is easy, the organic compound which hydrolyzes and generates a hydroxide is called an organometallic compound. However, the metal which constitutes an organometallic compound is not a metal of narrow semantics, and says general element M which can form M-O-M association.

[0019]

Although it does not pass to one example of the application of a multiple oxide to the last and this invention is not limited at all, if it relates to an exhaust gas purification catalyst, the multiple oxide of the multiple oxide of a cerium and a zirconium, a lanthanum, the multiple oxide of a zirconium, a lanthanum stabilization alumina, a barium stabilization alumina and a lanthanum, strontium, and a zirconium etc. is useful.

[0020]

The organic compound which hydrolyzes and generates a hydroxide is known, and by this invention, even if it is the any, it can be used. For example, a metal alkoxide and an acetylacetone metallic complex can be mentioned. What is necessary is just the organometallic compound which hydrolyzes and generates a metal hydroxide or a metallic oxide.

[0021]

The metallic element M which forms a metal alkoxide is said for neither platinum group metals nor a part of lanthanoids to form an alkoxide although Lynn, arsenic, antimony, and a bismuth are contained in sulfur, a selenium, a tellurium, and the 15th group to the element from the 1st group to the 14th group, and the 16th groups. For example, a silicon alkoxide and a germanium alkoxide are also called metal alkoxide. The metal alkoxide of various kinds [ alkoxide / metal ] is marketed, and since the manufacture approach is also well-known, acquisition is easy.

[0022]

the hydrolysis reaction of metal alkoxide  $M(OR)_n$  (however, M a metal and R alkyl groups, such as methyl, ethyl, propyl, and butyl) is also got to know -- having -- \*\*\*\* -- formal --  $M(OR)_n + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nROH$  -- subsequently it is expressed with  $M(OH)_n \rightarrow MOn/2 + n/2H_2O$ .

[0023]

the hydrolysis reaction of the acetylacetone complex  $(CH_3COCH_2COCH_3)_nM$  (however, M metal) is also got to know -- having -- \*\*\*\* --  $nM + nROH \rightarrow nCH(CH_3COCH_2COCH_3)C(OH)M[CH_3]^+(OH)_n$  -- subsequently it is expressed with  $M(OH)_n \rightarrow MOn/2 + n/2H_2O$ .

[0024]

The metal complex of various kinds [ complex / acetylacetone ] is marketed, and since the manufacture approach is also well-known, acquisition is easy. Typically, there are aluminum acetate, barium acetate, lanthanum acetate, platinum acetate, etc., and there are various things more than an alkoxide.

[0025]

Organometallic compounds, such as a metal alkoxide and an acetate metal complex, can be dissolved comparatively easily, if a suitable solvent is chosen out of a polar organic solvent, a non-polar organic solvent, etc.

[0026]

As an example of an organic solvent, there are ketones, such as linear alcohols, such as hydrocarbons, such as a cyclohexane and benzene, and a hexanol, and an acetone. As a selection criterion of an organic solvent, there is a size (the mole ratio of water/surfactant is large) of the field which forms the other micro emulsion of the solubility of a surfactant etc.

[0027]

Thus, if water is added in the organic phase which dissolved the organometallic compound which hydrolyzes and generates a hydroxide, it is known that the hydrolysis reaction of an organometallic compound will begin and advance. Generally water can be added and stirred to the organic phase which dissolved the organometallic compound, and a metal hydroxide can be obtained.

[0028]

Moreover, the water-in-oil type emulsion and micro emulsion which distributed the aqueous phase minutely with the surfactant are formed into the organic phase (oil phase), and it is also known that a detailed metal hydroxide or a detailed oxide will generate by adding and stirring an organometallic compound (solution which dissolved the organometallic compound in the organic solvent) in the organic phase (oil phase). Although it does not limit, it is thought that the particle of a detailed product is obtained by that many micells which consist of aqueous phase surrounded with the surfactant serve as a reaction nucleus, or stabilizing the particle of the hydroxide which the surfactant generated.

[0029]

In the above hydrolysis reactions, when contacting two or more hydrolysis nature organometallic compounds in water by dissolving into an organic phase, it is also known that two or more of the organometallic compounds will hydrolyze, and the hydroxide of two or more metals will generate to coincidence.

[0030]

In this invention, one kind in this hydrolysis nature organometallic compound (compound containing the 1st element) is made to exist in an organic phase, and it is further characterized by the 2nd metallic element and making the metallic element of the 3rd henceforth exist as ion not in an organic phase but in the aqueous phase like before in the case of contact to that organic phase and aqueous phase.

[0031]

Making it exist as ion in the aqueous phase can use organic-acid salts, such as acetate, a lactate, and an oxalate, for inorganic-acid salts, such as a water-soluble metal salt especially a nitrate, and a chloride, and a pan. The complex ion containing the 2nd element besides metaled simple substance ion is sufficient as the ion of the 2nd element which exists in the aqueous phase. The same is said of the ion of the element of the 3rd henceforth.

[0032]

Although the organometallic compound in an organic phase caused the hydrolysis reaction by contacting water and generated the 1st metaled hydroxide or metaled oxide when an organic phase and the aqueous phase were contacted, according to this invention at this time, it was found out that the ion of the metal which exists in the aqueous phase is incorporated in the hydroxide (or oxide) of the 1st metal which is a hydrolysis product. This phenomenon is not known conventionally. Although the reason incorporated in a hydroxide is not fully understood even if it does not perform sedimentation actuation that the ion in the aqueous phase is special, if the case where an organometallic compound is an alkoxide is explained as an example It is thought that the 2nd metal ion in the aqueous phase carries out induction of the alkoxide, hydrolysis advances when an alkoxide is hydrolyzed, or the minute hydroxide which the alkoxide hydrolyzed catches and condenses the metal ion of the specified quantity in the aqueous phase.

[0033]

According to this invention, the ion of the 2nd metallic element which exists in the aqueous phase in the hydroxide with which the organometallic compound of the 1st metallic element in an organic phase is especially obtained by hydrolyzing in this new process is incorporated, but The hydroxide which the 1st metallic element and 2nd metallic element in the hydroxide obtained distributed to homogeneity very much could be obtained, and it was found out in the alkoxide method of the former [ uniformity / the ], i.e., an organic phase, that it may excel notably compared with the case where two or more metal alkoxides are made to exist. As shown in a next example, the multiple oxide (solid solution) with which the 1st metallic element and 2nd metallic element of a multiple oxide after baking were ideally mixed on atomic level was also obtained also with a comparatively low burning temperature. Such a thing was not attained with the conventional alkoxide process. In the conventional alkoxide process, since the class of metal alkoxide is caused and stability differs, only an uneven product is obtained between the 1st metallic element and the 2nd metallic element.

[0034]

The ratio of the amount of the 1st metallic element in an organic phase and the amount of the 2nd metallic element in the aqueous phase can adjust phase contrast of the 1st metallic element in the multiple oxide obtained by this invention, and the 2nd metallic element.

[0035]

It is desirable that the system of reaction is the emulsion system or micro emulsion system of a water-in-oil type in this invention. In this case, the diameter of a micro emulsion is very as small as several nm - about tennm in the first place, improvement in the speed of the hydrolysis rate by the thing with a very large (a path is 8000m<sup>2</sup> / liter extent by 10nm case) oil phase-water phase-boundaries side and the aqueous phase are

\*\*\*\*-ized [ second ], and it is thought by per piece that it is based on the effectiveness of homogenization by only the metal ion (about about 100 pieces) of \*\*\*\* small quantity being included.

[0036]

As for the path of the aqueous phase of a micro emulsion, it is preferably desirable in this semantics more preferably that it is 2-10nm 2-15nm 2-40nm.

[0037]

The approach of forming the emulsion system or micro emulsion system of a water-in-oil type is learned. As an organic phase medium, the same thing as the above-mentioned organic solvents, such as ketones, such as linear alcohols, such as hydrocarbons, such as a cyclohexane and benzene, and a hexanol, and an acetone, can be used. The surface active agent which can be used about this design can be used in combination with an organic phase (oil phase) component according to an application over varieties, such as a non-ion system surface active agent, an anion system surface active agent, and a cation system surface active agent.

[0038]

The polyoxyethylene-alkyl-ether system surface active agent represented by the polyoxyethylene nonylphenyl ether system represented by the polyoxyethylene (n= 5) nonylphenyl ether, the polyoxyethylene octyl phenyl ether system represented by polyoxyethylene (n= 10) octyl phenyl ether, the polyoxyethylene (n= 7) cetyl ether, etc. as a surface active agent of a non-ion system, the polyoxyethylene sorbitan system surface active agent represented by the polyoxyethylene sorbitan trio rate can be used.

[0039]

As an anion system surface active agent, G 2-ethylene hexyl sulfo sodium succinate etc. can use, and cetyl trimethylammonium chloride, a cetyl trimethylammonium star's picture, etc. can be used as a cation system surface active agent.

[0040]

Although the emulsion system or micro emulsion system of a water-in-oil type is desirable, the process of this invention can also perform an oil-in-water emulsion system.

[0041]

When manufacturing the multiple oxide of three or more elements, the element of the 3rd henceforth is made to exist in the aqueous phase in this invention. It is because a difference is in stability between hydrolysis nature organometallic compounds, so it will become an uneven product in an organic phase if two or more hydrolysis nature organometallic compounds are made to exist in an organic phase. But as long as homogeneity is not important, the organometallic compound of the 3rd element may be made to exist in an organic phase between the 1st metallic element and the 3rd metallic element, although it needs to be uniform between the 1st metallic element and the 2nd metallic element.

[0042]

As mentioned above, if an organic phase and the aqueous phase are contacted and a hydrolysis reaction is performed, generally a hydroxide (precursor) will generate. According to this invention, anyway, after drying a product, it calcinates and a multiple oxide is manufactured. Separation of a product and the desiccation approach are easy to come out as usual.

[0043]

What is necessary is for baking conditions to be also the same as usual, to be good, and just to choose the temperature of baking, a firing environments, etc. according to the class of specific multiple oxide. However, generally compared with the former, it can calcinate at low temperature more. Since there may be little energy which diffuses a metallic element in a solid-state since the metallic element has distributed to homogeneity beforehand, it thinks.

[0044]

As one of the objects in the manufacture approach of the multiple oxide of this invention, there is a cerium zirconium multiple oxide as catalyst support for exhaust gas purification. Although Seria has the oxygen storage ability which stores oxygen and emits oxygen in reducing atmosphere in an oxidizing atmosphere, it is known that oxygen storage ability will decrease by elevated-temperature degradation. In order to improve thermal resistance, the approach of adding a zirconium to Seria was learned, but since mixing with Seria and a zirconium was not uniform, in order to give thermal resistance, when the zirconium was added so much, there was a problem to which oxygen storage ability falls. However, since the multiple oxide with which the zirconium was mixed with the cerium by homogeneity is obtained according to the approach of this invention, it becomes possible to raise thermal resistance, holding oxygen storage ability. On the other hand, the zirconia attracts attention in recent years as functional catalyst support which ranks second to an alumina. Especially the thing that permuted rare earth by the zirconia has high thermal resistance compared

with a zirconia. What added the lanthanum also in it has the highest surface area. However, in an old process, although there is an improved part in thermal resistance and a surface area target, it cannot tell them that it is enough, and it cannot be told to them that the engine performance can be demonstrated from a viewpoint of a catalyst function. That is, since the added lanthanum has permuted only the part by the zirconia grid, an oxygen defect is considered that there is little generation and it has possibility that a new catalyst function will be discovered, by permuting a lanthanum completely. According to the approach by this invention, the permutation to the zirconia of a lanthanum takes place and the Lantana zirconia multiple oxide which has an oxygen defect with high surface area can be compounded.

[0045]

Moreover, when elements, such as a lanthanum, barium, strontium, and a potassium, were added to the alumina by the approach of this invention, it became possible to improve the thermal resistance of an alumina more than the former.

[0046]

In addition, this invention can be used also for semi-conductor oxide, such as perovskite mold oxide, titania system oxide, and oxidation tin, and has the large application range.

[0047]

Composition which used the micromicro emulsion of the Seria zirconia for drawing 1 and drawing 2 for the approach of this invention is made into an example, and it is typically shown as compared with the conventional alkoxide method. By the conventional alkoxide method, if drawing 1 is referred to, while forming the micromicro emulsion which used the surfactant and formed waterdrop (aqueous phase) into the organic phase (oil phase), the organic solution which dissolved a cerium alkoxide and zirconium alkoxide will be prepared, and the Seria zirconia will be compounded by adding this organic solution 4 to a micromicro emulsion, and mixing.

[0048]

On the other hand, by the approach of this invention, if drawing 2 is referred to, the cerium nitrate etc. will be dissolved into the aqueous phase of the micromicro emulsion 14, and the Seria zirconia will be compounded by carrying out addition mixing of the zirconium alkoxide to it. That is, one kind of metal alkoxide is added in the organic phase of a micromicro emulsion. Since a difference is in the stability when two or more metal alkoxides are made to exist in an organic phase, when an organic phase contacts water, according to the approach of this invention, the un-arranging is solved to a uniform hydrolysis product not being obtained. Therefore, in compounding the multiple oxide of three or more kinds of metallic elements, it adds in the aqueous phase after the 3rd element.

[0049]

The hydrolysis reaction of a hydrolysis nature organometallic compound is known. When according to this invention the hydrolysis nature organometallic compound in an organic phase contacted the aqueous phase, a hydrolysis reaction was performed and the 2nd element existed as ion in the aqueous phase, it was found out that the 2nd element is incorporated in the hydroxide which is a hydrolysis resultant. This reaction occurs, if the 2nd element exists as ion in the aqueous phase, and if it is the element with which the 2nd element can generate a multiple oxide, it will occur. Furthermore, at this reaction, it was also found out that the 1st element contained in an organometallic compound and the 2nd element in the aqueous phase enable homogeneity a hydrolysis resultant and to be further distributed and mixed in a multiple oxide.

[0050]

[Example]

Although an example is used and explained below, this invention is not limited to these.

[0051]

(Example 1)

The cyclohexane 1850 section and the polyethylene (n= 5) nonylphenyl ether 350 section were put into the beaker of 3l. of content volume, and the water solution which consists of the 0.13 mol [ of cerium nitrates ] and distilled water 150 section was added and stirred.

[0052]

It stirred using the magnetic stirrer under the room temperature, and the water-in-oil type micro emulsion (waterdrop observation diameter of 7.2nm) was created.

[0053]

The zirconium alkoxide solution made to dissolve 0.13 mols of zirconium butoxide in the cyclohexane 200 section was created separately, when this was added to the above-mentioned micro emulsion and was well stirred under the room temperature, the inside of a beaker bloomed cloudy in white yellow immediately



(particle size of about 10nm), and the colloidal particle generated.

[0054]

Next, in order to adjust condensation of colloid, aqueous ammonia adjusted pH to 8. It riped by furthermore continuing stirring for about 1 hour.

[0055]

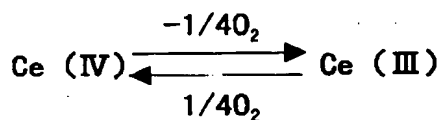
The mother liquor was carried out the furnace exception, the obtained precipitate was washed 3 times by ethanol, it calcinated at 700 degrees C and 900 degrees C after overnight desiccation and among atmospheric air by 80 degrees C, and the multiple oxide (Seria zirconia) containing a cerium and a zirconium was obtained. The Ce/Zr mole ratio of a multiple oxide was 1/1.

[0056]

When Ce permutes the Seria zirconia by Zr grid at high distribution, it is known that the oxygen occlusion engine performance is high (Catal. Today, 74, 225-234 (2002), and Y.Nagai et al.). Then, the amount of permutations can be predicted by measuring the amount of oxygen occlusion. The amount of oxygen occlusion especially in low temperature (300 degrees C or less) is influenced [ the ] notably. The amount of oxygen occlusion can be expressed with oxidation of Ce, and reduction here. namely

[0057]

[Formula 1]



[0058]

The oxygen occlusion ability of the Seria zirconia obtained in the above-mentioned example was evaluated using the oxygen pulse adsorption process. The utilization factor of a cerium is calculated from the obtained oxygen occlusion ability, and a result is shown in drawing 3 . The data of best Ce utilization factor acquired with the conventional coprecipitation method are collectively shown in drawing 3 .

[0059]

According to this invention, the use effectiveness of Ce in which low-temperature baking is also big is acquired, and this shows that high distribution of Zr and Ce is attained from the time of compound hydroxide composition so that drawing 3 may see. Thus, it became clear that the Seria zirconia manufactured by this invention could be used as a catalyst raw material with unprecedented high low-temperature activity.

[0060]

(Example 2)

The Seria zirconia of the Zr/Ce mole ratios 1/1 was manufactured with the burning temperature of 600 degrees C like the example 1. This Seria zirconia was made to support the metal catalyst of the Pt/Rh mole ratios 5/1. 75g of Seria zirconias was used for catalyst 1L. Specifically, it was performed as follows.

[0061]

What blew off excessive moisture and prepared the slurry by the following presentation after being immersed in pure water and pulling out the honeycomb support base material made from cordierite Alumina powder The 120 weight sections

Alumina sol (alumina content 70 mass %) Ten weight sections

40% of the weight of aluminium nitrate water solution 70 weight sections

Seria zirconia 75 weight sections

Pure water The 150 weight sections

It was immersed. After having taken out from the slurry after that, blowing off the excessive slurry and drying for 20 minutes at the temperature of 250 degrees C, it calcinated at 500 degrees C for 1 hour. In this way, the catalyst support layer was formed on the catalyst base material.

[0062]

Subsequently, after sinking in and pulling up the catalyst base material in which the catalyst support layer

was formed, in a dinitrodiammine platinum solution and a nitric-acid rhodium water solution, 0.4 g/l support of 2.0 g/l and the Rh was carried out for Pt by drying at 250 degrees C.

[0063]

In this way, it checked about the engine performance of the three way component catalyst supported to the obtained Seria zirconia. The catalyst engine performance installed the catalyst in the exhaust air system of the engine (displacement 2L) to which the air-fuel ratio control system was connected, maintained it by air / fuel =14.6 (SUTOIKI), raised the exhaust gas temperature from the low temperature side, and analyzed each exhaust gas component. From the result, the rate of purification searched for the temperature which became 50%, and considered as purification temperature 50%.

[0064]

Furthermore, after holding this catalyst by 1000-degree-C SUTOIKI and lean atmosphere for 5 hours, the same performance test was performed. A result is shown according to the following table 1. Moreover, the case where the Seria zirconia of the same chemical composition manufactured with the conventional coprecipitation method as a comparison is used is shown in Table 1.

[0065]

[Table 1]

(表 1) 三元触媒の耐熱性、セリアジルコニアの製法の違い		
セリアジルコニア	THC T50 (°C)	
	新品	1000°C促進耐久品
従来法	242	352
本考案	231	291

[0066]

Consequently, it became clear that the Seria zirconia of an example has small degradation also at elevated-temperature use. When distribution of Ce and Zr is good, the oxygen occlusion engine performance in low temperature is not only high, but the condition is considered [ which is also after elevated-temperature durability ] that extent maintenance was carried out.

[0067]

(Example 3)

The multiple oxide which compounded this example by the manufacture approach of this design clarifies respectively the description that the dispersibility of a metal ion is high, further from the first stage. The case where La<sup>3+</sup> ion with a big ionic radius (ionic radius of 1.158Å) was permuted by it to the combination of the metal ion which cannot dissolve easily to each other from the first, i.e., Zr<sup>4+</sup> ion, (ionic radius of 0.839Å) was examined. If long duration baking is not carried out at about 1000 degrees C in a conventional method in such combination, La<sup>3+</sup> ion is ZrO<sub>2</sub>. It did not dissolve completely to inside.

[0068]

About the composition in this example 3, it carried out similarly as fundamentally as an example 1. They are three points, burning temperature is [ that the difference from an example 1 transposed the cerium nitrate to the lanthanum nitrate, that the additions of La ion are 20% of all metal ions, and ] as low as 600 degrees C a little.

[0069]

Specifically the surfactant solution was made to the beaker of volume 3L, the water solution which dissolved the distilled water 140 section for 0.3 mols of lanthanum nitrates in it was dropped and stirred, and micro emulsion liquid was created. Next, the solution which dissolved 0.12 mols of zirconium butoxide in the cyclohexane 200 section was dropped, and zirconium butoxide was hydrolyzed. Immediately, white cloudiness arose. Then, in order to control condensation of precipitate, pH was adjusted to 8.5. Then, stirring was continued for 1 hour and the product was riped. Washing, filtration, and desiccation were performed completely like the example 1. 600 degrees C of 2h of baking were performed among air. In addition, the

comparative catalyst was prepared according to the previous report, and performed same baking.

[0070]

Thus, the Lantana zirconia of this design compounded like the example 1 was measured with the X-ray diffraction method, and the spacing of a field (111) was searched for.

[0071]

The sample of obtained 600-degree-C baking Lantana zirconia was measured with the X-ray diffraction method, and the spacing (111) was searched for. A result is shown in drawing 4. The data with which the same Lantana zirconia manufactured by the coprecipitation method and the alkoxide method which are a conventional method for the comparison corresponds are also shown.

[0072]

In drawing 4, the straight line shown as the continuous line is a straight line which connects between the values of the spacing (111) of the theoretical crystal lattice in the presentation of  $ZrO_2$  (La content 0) and  $LaZrO_{3.5}$  (50% of La content), and expresses the spacing on the count in each presentation (La content). It is the lattice constant shorter than a theoretical value which is depended on a coprecipitation method or the conventional alkoxide method, and many of La(s) are  $ZrO_2$ . It means having not permuted by the crystal lattice. To it, the Lantana zirconia of the example of this design is a spacing as a theoretical value completely, and  $La^{3+}$  ion is  $ZrO_2$ . Having permuted by the grid nearly completely was shown.

[0073]

(Example 4)

In order not to make the clear crystal structure from an alumina system, the amount of permutations of the 2nd element cannot be clarified from the crystal structure. However, increasing the surface area of an alumina is known and alloying elements, such as a lanthanum, can verify it.

[0074]

It carried out by the same approach as an example 1 fundamentally. The surfactant solution was made to the beaker of volume 3L, the water solution which dissolved the distilled water 80 section for the lanthanum nitrate 5 section in it was dropped and stirred, and micro emulsion liquid was created. Next, the solution which dissolved 0.22 mols of aluminum isopropoxide in the cyclohexane 200 section was dropped, and aluminum isopropoxide was hydrolyzed. Immediately, white cloudiness arose. Then, in order to control condensation of precipitate, pH was adjusted to 8.5. Then, the product which continued stirring for 1 hour was riped. Subsequent washing, filtration, and desiccation were performed completely like the example 1. 600 degrees C of 2h of baking were performed among air. In addition, comparative alumina catalyst support was prepared according to the previous report, and performed same baking.

[0075]

The surface area was measured for the alumina powder (the alkoxide method) which has not added the lanthanum, the mixed powder which carried out addition mixing of the lanthanum trioxide powder at the alumina powder, the lanthanum addition alumina powder compounded with the coprecipitation method, and the thing compounded by the approach of this invention after baking at 900 degrees C, respectively. A result is shown in Table 2.

[0076]

[Table 2]

(表 2) 製造法によるアルミナ耐熱性への影響

900℃, 2 h 焼成時の表面積 ( $m^2 / g$ )	
アルミナのみ	111
アルミナ+酸化La	112
共沈法	85
本考案	195

[0077]

Even if it adds a lanthanum trioxide to an alumina in a conventional method, it is admitted whether increase substantially and there is any surface area and that surface area is increasing substantially according to the approach of this invention although it fell rather. This is considered to have been discovered with the effectiveness of equalization of two or more ion of this invention as well as an old example.

[0078]

(Example 5)

Since the alkoxide is unstable, barium has barium acetylacetonato used in a general sol gel process in many cases. Then, it dissolved in 1-hexanol and barium acetylacetonato and aluminium acetylacetonato were used for the comparison. Then, Ba ion was added so that it might become 2 atom % to all metal ions. It hydrolyzed there by adding about 10 times as much water as a complement to hydrolysis. Filtration desiccation was carried out, after stirring for 1 hour and riping at 60 degrees C.

[0079]

On the other hand, the water solution of barium acetate is made into the aqueous phase as an example. Use aluminium acetylacetonato / 1-hexanol solution for an organic phase, and an oil Nakamizu micro emulsion is created like an example 1, using polyoxyethylene (n= 10) octyl phenyl ether as a surfactant. What dissolved aluminium acetylacetonato in 1-hexanol at this was added so that it might become the same element ratio (aluminum:La=98:2) as the above, and special heating was not carried out but compounded by stirring for 1 hour with the stirrer as about 40-30 degrees C.

[0080]

The surface area after 900 degrees C and 2-hour baking is shown in Table 3, respectively about the alumina (the alkoxide method) which has not added barium, the sol gel process barium addition alumina using the above-mentioned acetylacetonato, and the barium addition alumina compounded in the example.

[0081]

[Table 3]

(表 3) 製造法によるBa添加アルミナ耐熱性への影響	
900°C, 2 h 焼成時の表面積 (m <sup>2</sup> / g)	
アルミナのみ	111
ゾルゲル法	105
本考案	187

[0082]

In the example, big surface area was maintained and the thermal resistance as alumina support improved by barium addition. On the other hand, in the sol gel process of a conventional method, surface area fell a little conversely. The cause has the bad degree of dispersion of the barium of a sol gel process, and is considered because the reaction with an alumina progressed in the high-concentration part of barium. Moreover, with a sol gel process, it is also thought that the decentralized control (whenever [ condensation ] is made small) of hydrolysis is difficult, and it is a cause that the particle is condensing densely in the state of the first stage.

[0083]

Thus, by the approach of this invention, even if start raw materials differ, by adding a metal ion to the oil phase and aqueous phase of a micro emulsion, respectively, degree of dispersion of ion is high and can compound a heat-resistant high oxide. That is, the process of this invention is not limited to an alkoxide, but can be applied to the general organometallic compound to hydrolyze.

[0084]

(Example 6)

After creating a micro emulsion like an example 1 using the water solution which dissolved a strontium nitrate and two kinds of metal salts of a lanthanum nitrate as aqueous phase, it hydrolyzed by adding the cyclohexane solution of zirconium butoxide to this. The compounding ratio was set to 1:0.2:0.2 by the mole ratio of Zr:La:Sr. Heating with synthetic special temperature was not carried out, but it considered as about

40-30 degrees C, and synthetic time amount was made into 1 hour.

[0085]

With the coprecipitation method, the multiple oxide was compounded for the comparison. The raw material used the zirconium nitrate, the lanthanum nitrate, and the strontium nitrate. The water solution was made and it was dropped at the aqueous ammonia solution which prepared it so that the last pH might be set to 11.5. Stirring was continued slowly for 1 hour and it riped. Then, desiccation and 600-degree C baking were performed.

[0086]

After calcinating 800 degrees C of each obtained multiple oxide for 2 hours, surface area is shown in Table 4.

[0087]

[Table 4]

(表 4) 製造法のLaSrZr複合酸化物の耐熱性への影響	
800°C, 2 h 焼成時の表面積 (m <sup>2</sup> / g)	
ZrO <sub>2</sub>	33
共沈法	47
本考案	92

[0088]

Compared with what was obtained with the coprecipitation method, the thing of an example has the surface area after 800-degree-C baking (heat treatment) of a multiple oxide also about twice, and it is clear from Table 4 that its thermal resistance is high. Since thermal resistance independent [ ZrO<sub>2</sub> ] is low, this heat-resistant improvement is presumed to be what is depended on La and Sr having distributed and dissolved to homogeneity by the approach of this invention ZrO<sub>2</sub>.

[0089]

In this example, also when two or more elements in the aqueous phase are made to exist, it is shown that a uniform multiple oxide can be manufactured.

[0090]

[Effect of the Invention]

According to this invention, the manufacture approach of a new multiple oxide is offered, and according to this process, distribution between two or more elements and mixing are enabled to manufacture a more uniform multiple oxide on atomic level compared with a conventional method. The process of this invention is new, and the principle is common and can be used for a large common compound.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing which explains the conventional alkoxide method typically.

[Drawing 2] It is drawing which explains the process of this invention typically as compared with drawing 1.

[Drawing 3] It is the graph which compared the oxygen occlusion ability of the Seria zirconia manufactured with the example and the coprecipitation method.

[Drawing 4] It is the graph which shows the lattice spacing of the lanthanum zirconia manufactured with the example and the conventional method.

[Translation done.]

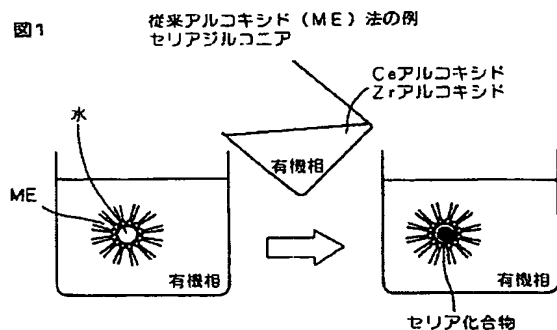
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

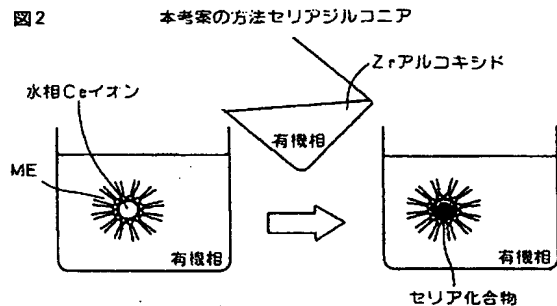
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

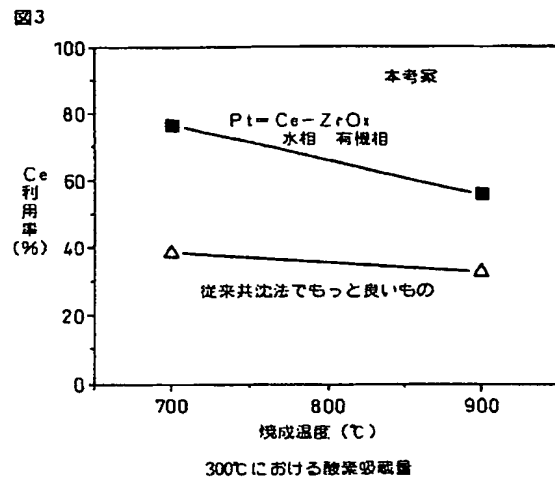
## [Drawing 1]



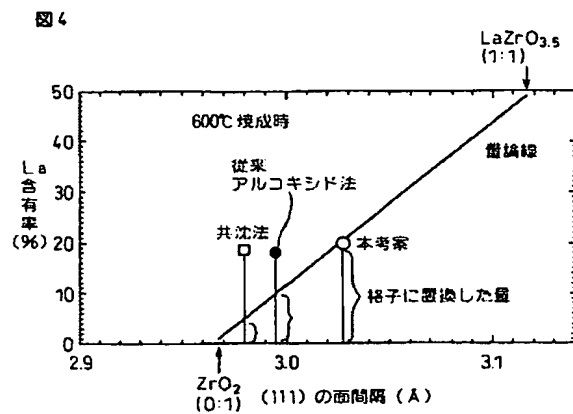
## [Drawing 2]



## [Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-262702

(43)Date of publication of application : 24.09.2004

(51)Int.Cl.

C01B 13/32  
B01D 53/86  
B01D 53/94  
B01J 23/02  
B01J 23/10  
B01J 23/63  
B01J 32/00  
B01J 37/03  
C01F 7/16  
C01F 17/00  
C01G 25/00  
F01N 3/10

(21)Application number : 2003-053597

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 28.02.2003

(72)Inventor : TAKESHIMA SHINICHI

## (54) PRODUCTION METHOD FOR COMPOSITE OXIDE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a composite oxide containing elements homogeneously dispersed and mixed.

**SOLUTION:** In the production method, an organic phase containing an organic compound which, when hydrolyzed, generates a hydroxide of a first element is brought into contact with an aqueous phase containing a second element as an ion; thus, the organic compound is hydrolyzed at the interface between the two phases to form the hydroxide of the first element, and the second element is taken in by the resultant formed product. Then, the formed product is baked to yield a composite oxide containing the first and second elements. By incorporating a third element into the aqueous phase, a composite oxide containing the third element, in addition to the first and second elements, is produced. In this method, the aqueous phase may further contain the third or succeeding element as an ion; thus, a formed product further containing the third or succeeding element can be yielded, and the composite oxide containing the third or succeeding element, in addition to the first and second elements, is yielded.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]



[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-262702

(P2004-262702A)

(43) 公開日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

C O 1 B 13/32

C O 1 B 13/32

Z A B

3 G O 9 1

B O 1 D 53/86

B O 1 J 23/02

A

4 D O 4 8

B O 1 D 53/94

B O 1 J 23/10

A

4 G O 4 2

B O 1 J 23/02

B O 1 J 32/00

4 G O 4 8

B O 1 J 23/10

B O 1 J 37/03

B

4 G O 6 9

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-53597 (P2003-53597)

(22) 出願日 平成15年2月28日 (2003. 2. 28)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74) 代理人 100092624

弁理士 鶴田 準一

(74) 代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74) 代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72) 発明者 竹島 伸一

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合酸化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 元素が均一に分散、混合した複合酸化物の製造方法を提供すること。

【解決手段】 加水分解して第1の元素の水酸化物を生成する有機化合物を溶解した有機相と、第2の元素をイオンとして含む水相とを接触させて、それらの界面における有機化合物の加水分解反応により第1の元素の水酸化物を生成させるとともに該生成物中に第2の元素を取り込み、得られる生成物を焼成して第1の元素及び第2の元素の複合酸化物を製造する、複合酸化物の製造方法。第3以降の元素は水相中に含み、さらに第3以降の元素を含む複合酸化物を製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

加水分解して第 1 の元素の水酸化物を生成する有機化合物を溶解した有機相と、第 2 の元素をイオンとして含む水相とを接触させることにより、それらの界面における有機化合物の加水分解反応により第 1 の元素の水酸化物を生成させるとともに該生成物中に第 2 の元素を取り込み、得られる生成物を焼成して第 1 の元素及び第 2 の元素の複合酸化物を製造することを特徴とする複合酸化物の製造方法。

## 【請求項 2】

水相中に第 3 以降の元素をイオンとして含み、前記生成物がさらに第 3 以降の元素を含み、得られる複合酸化物が第 1、第 2 及び第 3 以降の元素の複合酸化物である、請求項 1 に記載の複合酸化物の製造方法。

## 【請求項 3】

反応系が油中水型のエマルション系又はマイクロエマルション系である、請求項 1 又は 2 に記載の複合酸化物の製造方法。

## 【請求項 4】

油中水型マイクロエマルションの水相の径が 2 ～ 40 nm の範囲内である請求項 3 に記載の複合酸化物の製造方法。

## 【請求項 5】

前記有機化合物が金属アルコキシド又はアセトナト金属錯体であり、第 2 及び／又は第 3 以降の元素のイオンが無機酸金属塩のそれである、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の複合酸化物の製造方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法で排ガス浄化用触媒担体を製造することを特徴とする排ガス浄化用触媒担体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、複合酸化物の製造方法に係る。より詳しくは、有機相及び水相の界面における加水分解反応を利用して複合酸化物を製造する際に、水相中にイオンを存在させておくことで、複数の元素がより均一に分散した複合酸化物を製造できる新規な加水分解方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

複合酸化物粉末の製造方法としては、一般的に、各金属酸化物又は炭酸塩、水酸化物などのその前駆体の粉末を混合して焼成する粉末同時焼成法、複数の金属無機塩の水溶液にアルカリを添加して中和して、酸化物又は水酸化物のコロイド分散液を生成する共沈法、有機溶媒に溶解した複数の金属アルコキシドに水を添加して加水分解するアルコキシド法が知られている。

## 【0003】

10

20

30

40

50

粉末同時焼成法では、粉末を微細化できる限度があり、また粉末から複合酸化物を得るには高温での焼成が必要である。高温焼成では粒成長し、表面積が低下する。実際には高表面積で、かつ原子レベルで完全に均一化された複合酸化物の微粉末を得ることは困難である。

## 【0004】

共沈法では、水溶液中における複数の無機イオンの中和沈殿反応を利用するものであり、生成するコロイド粒子の粒径は微細であるが、各無機イオンの沈殿反応は pH に依存するので個々のコロイド粒子はそれぞれ単独の金属酸化物又は金属水酸化物の粒子になる傾向があり、やはり原子レベルでは均一に混合された複合酸化物を生成するものではない。

## 【0005】

これまでのアルコキシド法は、有機溶媒中における複数の金属アルコキシドの加水分解を利用するものであるが、金属アルコキシドの種類により安定性、加水分解反応の速度に相違があるために、金属間で酸化物を生成する優先順位があり、やはり原子レベルでは均一に混合された複合酸化物を生成するものではなかった。

## 【0006】

一方、マイクロエマルション中において触媒活性粒子（貴金属粒子やセリアジルコニアなどの複合酸化物粒子）を合成した後、同時にその反応場においてその触媒活性粒子周りに酸化物担体を合成する方法が提案されている（特開平 10-216517 号公報、特開平 7-246343 号公報）。これらは、触媒活性粒子の粒子移動によるシンタリングを抑え、触媒の熱劣化を抑制する目的の特許であり、本考案のような複合酸化物を構成する金属イオンの分散性を向上するものではない。

## 【0007】

複合酸化物の重要な用途の 1 つは触媒及び触媒担体であり、特に内燃機関の排気ガス浄化用触媒がある。例えば、内燃機関の排気ガス中の炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物を浄化する性能を有するとともに、酸化雰囲気中では酸素を貯蔵し、還元雰囲気中では酸素を放出する酸素ストレージ能を求めて酸化セリウムを添加することが検討されている。しかし、酸化セリウムは高温で性能劣化が大きいため、耐熱性を付与するためにジルコニアなどを添加したセリウム-ジルコニウム複合酸化物が提案されている（特開平 8-215569 号公報）。しかし、この場合にもセリウム-ジルコニウム複合酸化物は上記のアルコキシド法で製造されるので、600℃程度の焼成では原子レベルで金属イオン（元素）は均一に混合されていない。

## 【0008】

## 【特許文献 1】

特開平 8-215569 号公報

## 【特許文献 2】

特開平 10-216517 号公報

## 【特許文献 3】

特開平 7-246343 号公報

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような従来技術の現状に鑑みて、原子レベルで金属イオン（元素）が均一に混合された複合酸化物を製造することを可能にする新規な複合酸化物の製造を提供することを目的とするものである。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を解決するために鋭意研究を重ねた結果、第 1 の金属元素を含む有機金属化合物の加水分解反応を行う際に、第 2 の金属元素を有機相ではなく水相中に存在させておくと、生成する第 1 の金属元素の加水分解生成物中に水相中の第 2 の金属元素が取り込まれ、しかもその生成物中の第 1 の金属元素と第 2 の金属元素は原子レベルで均一に混合されたものを製造することが可能であることを見出し、本発明を完成したものである。即ち、本発明は下記を提供するものである。

## 【0011】

(1) 加水分解して第 1 の元素の水酸化物を生成する有機化合物を溶解した有機相と、第 2 の元素をイオンとして含む水相とを接触させることにより、それらの界面における有機化合物の加水分解反応により第 1 の元素の水酸化物を生成させる過程で該生成物中に第 2 の元素を取り込み、得られる複合水酸化物（前駆体）を焼成して第 1 の元素及び第 2 の元素の複合酸化物を製造することを特徴とする複合酸化物の製造方法。

## 【0012】

(2) 水相中に第 2 の元素イオン以外に第 3 以降の元素をイオンとして含み、前記生成物がさらに第 3 以降の元素を含み、得られる複合酸化物が第 1、第 2 及び第 3 以降の元素の複合酸化物である、上記 (1) に記載の複合酸化物の製造方法。

## 【0013】

(3) 反応系が油中水型のエマルジョン系又はマイクロエマルジョン系である、上記 (1) (2) に記載の複合酸化物の製造方法。

## 【0014】

(4) 油中水型マイクロエマルジョンの水相の径が 2 ～ 40 nm の範囲内である上記 (3) に記載の複合酸化物の製造方法。

## 【0015】

(5) 前記有機化合物が金属アルコキシド又はアセトナト金属錯体であり、第 2 及び／又は第 3 以降の元素のイオンが無機酸金属塩のそれである、上記 (1) ～ (4) に記載の複合酸化物の製造方法。

## 【0016】

(6) 上記 (1) ～ (5) に記載の製造方法で排ガス浄化用触媒担体を製造することを特徴とする排ガス浄化用

触媒担体の製造方法。

## 【0017】

## 【発明の実施の形態】

本発明の製法で製造される複合酸化物の種類は格別に限定さない。少なくとも第 1 の元素及び第 2 の元素を含む複合酸化物であればよい。複合酸化物の系は多くの教科書、ハンドブックなどに公知である。アルミナ、ジルコニア、セリア、シリカ、酸化鉄、酸化マンガン、酸化クロム、酸化イットリウム、など金属酸化物を形成する多くの元素の酸化物は、殆どが第 2 の金属元素を添加して複合酸化物を形成することができる。どのような元素同士が複合酸化物を形成するかということ自体は知られている。本発明は、その全ての複合酸化物に対して、加水分解性有機化合物原料又は無機金属塩原料が存在するかぎり適用できる。

## 【0018】

ここで、加水分解して水酸化物を生成する有機化合物を、本明細書では、簡単のために有機金属化合物と称する。ただし、有機金属化合物を構成する金属は狭い意味の金属ではなく、M-O-M 結合を形成できる元素 M 一般をいうものである。

## 【0019】

あくまで複合酸化物の用途の 1 例にすぎず、本発明を何ら限定するものではないが、排気ガス浄化触媒に関連しては、セリウムとジルコニウムの複合酸化物、ランタンとジルコニウムの複合酸化物、ランタン安定化アルミナ、バリウム安定化アルミナ、ランタンとストロンチウムとジルコニウムの複合酸化物などが有用である。

## 【0020】

加水分解して水酸化物を生成する有機化合物は知られており、本発明ではそのいずれであっても使用できる。例えば、金属アルコキシド、アセチルアセトン金属錯塩を挙げることができる。加水分解して金属水酸化物又は金属酸化物を生成する有機金属化合物であればよい。

## 【0021】

金属アルコキシドを形成する金属元素 M は、第 1 族から第 14 族までの元素、第 16 族ではイオウ、セレン、テルル、第 15 族ではリン、砒素、アンチモン、ビスマスが含まれるが、白金族元素や一部のランタノイド元素はアルコキシドを形成しないといわれている。例えば、ケイ素アルコキシドやゲルマニウムアルコキシドも金属アルコキシドと言われる。金属アルコキシドは各種の金属アルコキシドが市販されており、また製造方法も公知であるので、入手は容易である。

## 【0022】

金属アルコキシド  $M(OR)_n$ （ただし、M は金属、R はメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基）の加水分解反応も知られており、形式的には、 $M(OR)_n + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nROH$ 、次いで、 $M(OH)_n \rightarrow MO_{n/2} + n/2 H_2O$  で表され

る。

#### 【0023】

アセチルアセトン錯体 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ )  
 $n\text{M}$  (ただし、 $\text{M}$ は金属) の加水分解反応も知られており、  
 $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_n\text{M} + n\text{ROH} \rightarrow n\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{M}(\text{OH})_n$ 、  
 次いで、 $\text{M}(\text{OH})_n \rightarrow \text{MO}_n/2 + n/2\text{H}_2\text{O}$  で表  
 される。

#### 【0024】

アセチルアセトン錯体は各種の金属錯体が市販されており、  
 また製造方法も公知であるので、入手は容易である。  
 代表的には、アルミニウムアセトナト、バリウムアセトナト、  
 ランタンアセトナト、白金アセトナト等があり、アルコキシド  
 以上に多種のものがある。

#### 【0025】

金属アルコキシドやアセトナト金属錯体などの有機金属  
 化合物は、極性有機溶媒、無極性有機溶媒などの中から  
 適当な溶媒を選択すれば比較的容易に溶解できる。

#### 【0026】

有機溶媒の例としては、シクロヘキサン、ベンゼンなどの  
 炭化水素、ヘキサノールなどの直鎖アルコール、アセ  
 トンなどのケトン類がある。有機溶媒の選択基準として  
 は、界面活性剤の溶解度その他マイクロエマルジョンを形  
 成する領域の広さ(水/界面活性剤のモル比が大きい)  
 等がある。

#### 【0027】

このように加水分解して水酸化物を生成する有機金属化  
 合物を溶解した有機相中に水を添加すると、有機金属化  
 合物の加水分解反応が開始、進行することが知られてい  
 る。一般的には、有機金属化合物を溶解した有機相に水  
 を添加し、攪拌して金属水酸化物を得ることができる。

#### 【0028】

また、有機相(油相)中に水相を界面活性剤で微細に分  
 散させた油中水型エマルジョン、マイクロエマルジョン  
 を形成しておいて、その有機相(油相)中に有機金属化  
 合物(有機金属化合物を有機溶剤に溶解した溶液)を添  
 加し、攪拌することで、微細な金属水酸化物又は酸化物  
 が生成することも知られている。限定するものではない  
 が、界面活性剤で取り囲まれた水相からなる多数のミセル  
 が、反応核となること、あるいは界面活性剤が生成した  
 水酸化物の微粒子を安定化させることで、微細な生成  
 物の粒子が得られると考えられている。

#### 【0029】

上記のような、加水分解反応において、複数の加水分解  
 性有機金属化合物を有機相中に溶解しておくことで、水  
 と接触させたとき、その複数の有機金属化合物が加水分  
 解して、複数の金属の水酸化物が同時に生成することも  
 知られている。

#### 【0030】

本発明では、この加水分解性有機金属化合物のうちの1

10

20

30

40

50

種類(第1の元素を含む化合物)を有機相に存在させ、  
 その有機相と水相との接触の際に、第2の金属元素、さ  
 らには第3以降の金属元素を、従来のように有機相中では  
 なく、水相中にイオンとして存在させておくことを特  
 徴とする。

#### 【0031】

水相中にイオンとして存在させることは、水溶性金属  
 塩、特に、硝酸塩、塩化物などの無機酸塩、さらに酢酸  
 塩、乳酸塩、シュウ酸塩などの有機酸塩を用いることが  
 できる。水相中に存在する第2の元素のイオンは金属の  
 単体イオンのほか、第2の元素を含む錯イオンでもよ  
 い。第3以降の元素のイオンも同様である。

#### 【0032】

有機相と水相を接触させると、有機相中の有機金属化合  
 物が水と接触することで加水分解反応を起こして第1の  
 金属の水酸化物又は酸化物を生成するが、このとき、本  
 発明によれば、水相中に存在する金属のイオンが加水分  
 解生成物である第1の金属の水酸化物(又は酸化物)中  
 に取り込まれることが見出された。この現象は従来知ら  
 れていない。水相中のイオンが特別な沈降操作を行わな  
 くとも水酸化物中に取り込まれる理由は十分には理解さ  
 れないが、有機金属化合物がアルコキシドの場合を例と  
 して説明すると、アルコキシドが加水分解されるときに  
 水相中の第2の金属イオンがアルコキシドを誘起して加  
 水分解が進行する、あるいはアルコキシドの加水分解し  
 た微小な水酸化物が水相中所定量の金属イオンを捕らえ  
 て凝集していくものと考えられる。

#### 【0033】

本発明によれば、特に、この新規な製法において、有機  
 相中の第1の金属元素の有機金属化合物が加水分解して  
 得られる水酸化物中に、水相中に存在する第2の金属元  
 素のイオンが取り込まれるが、得られる水酸化物中の第  
 1の金属元素と第2の金属元素が非常に均一に分散した  
 水酸化物を得ることができ、その均一さは従来のアルコ  
 キシド法、即ち、有機相中に複数の金属アルコキシドを  
 存在させた場合と比べて顕著に優れ得ることが見出され  
 た。後の実施例に示されるように、比較的低い焼成温度  
 でも焼成後の複合酸化物の第1の金属元素と第2の金属  
 元素が原子レベルで理想的に混合された複合酸化物(固  
 溶体)も得られた。このようなことは従来の金属アルコ  
 キシド法では達成されていなかった。従来の金属アルコ  
 キシド法では金属アルコキシドの種類によって安定性が  
 異なるので第1の金属元素と第2の金属元素の間で不均  
 一な生成物しか得られない。

#### 【0034】

本発明により得られる複合酸化物における第1の金属元  
 素及び第2の金属元素の相対比は、有機相中の第1の金  
 属元素の量と水相中の第2の金属元素の量の比により調  
 整することができる。

#### 【0035】

本発明では、反応系が油中水型のエマルション系又はマイクロエマルション系であることが好ましい。この場合、第一にマイクロエマルション径が数nm～十数nmと極めて小さく、油相－水相界面が極めて広い（径が10nm場合で8000m<sup>2</sup>／リッター程度）ことによる加水分解速度の高速化、第二に水相が分岐化され、一個当たりでは極く少量の金属イオン（おおよそ100個程度）しか含まないことによる均質化の効果によると考えられる。

#### 【0036】

この意味でマイクロエマルションの水相の径は2～40nm、好ましくは2～15nm、より好ましくは2～10nmであることが好ましい。

#### 【0037】

油中水型のエマルション系又はマイクロエマルション系を形成する方法は知られている。有機相媒体としては、シクロヘキサン、ベンゼンなどの炭化水素、ヘキサノールなどの直鎖アルコール、アセトンなどのケトン類など上記の有機溶媒と同様のものが使用できる。本発明で用いることができる界面活性剤は、非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤など多種に渡り、用途に合わせて有機相（油相）成分との組合せで使用することができる。

#### 【0038】

非イオン系の界面活性剤としては、ポリオキシエチレン（n=5）ノニルフェニルエーテルに代表されるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル系、ポリオキシエチレン（n=10）オクチルフェニルエーテルに代表されるポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル系、ポリオキシエチレン（n=7）セチルエーテルなどに代表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤、ポリオキシエチレンソルビタントリオレートに代表されるポリオキシエチレンソルビタン系界面活性剤などを用いることができる。

#### 【0039】

アニオン系界面活性剤としては、ジ－2－エチレンヘキシルスルフォ琥珀酸ナトリウムなどが用いることができ、カチオン系界面活性剤としては、セチルトリメチルアンモニウムクロライドやセチルトリメチルアンモニウムブロマイドなどを用いることができる。

#### 【0040】

油中水型のエマルション系又はマイクロエマルション系が好ましいが、本発明の製法は水中油型エマルション系でも行うことが可能である。

#### 【0041】

本発明では、3以上の元素の複合酸化物を製造する場合には、第3以降の元素は水相中に存在させる。有機相中に複数の加水分解性有機金属化合物を存在させると、有機相中では加水分解性有機金属化合物間で安定性に差があるため不均一な生成物になるからである。もっとも、

第1の金属元素と第2の金属元素の間では均一である必要があるが、第1の金属元素と第3の金属元素の間では均一性が重要でなければ、第3の元素の有機金属化合物を有機相中に存在させてもよい。

#### 【0042】

上記のように、有機相と水相を接触させて加水分解反応を行うと、一般的に水酸化物（前駆体）が生成する。本発明によれば、いずれにしても、生成物を乾燥後、焼成して複合酸化物を製造する。生成物の分離、乾燥方法は従来どおりでよい。

#### 【0043】

焼成条件も従来と同様でよく、焼成の温度、焼成雰囲気などは、特定の複合酸化物の種類に応じて選択すればよい。しかし、一般的にいて、従来と比べてより低温で焼成できる。予め金属元素が均一に分散しているため金属元素を固体中で拡散させるエネルギーが少なくてよいと考えられる。

#### 【0044】

本発明の複合酸化物の製造方法における対象物の1つとして、排気ガス浄化用触媒担体としてのセリウム－ジルコニウム複合酸化物がある。セリアは、酸化雰囲気中では酸素を貯蔵し、還元雰囲気中では酸素を放出する酸素ストレージ能を有するが、高温劣化により酸素ストレージ能が減少することが知られている。耐熱性を改良するためにセリアにジルコニウムを添加する方法が知られているが、セリアとジルコニウムとの混合が均一でないので、耐熱性を付与するためにジルコニウムを多量に添加すると酸素ストレージ能が低下する問題があった。しかし、本発明の方法によれば、セリウムとジルコニウムが均一に混合された複合酸化物が得られるので、酸素ストレージ能を保持しながら耐熱性を向上させることが可能になる。一方、近年、ジルコニアはアルミナに次ぐ機能性触媒担体として注目されている。特に、ジルコニアに希土類を置換したものはジルコニアに比べて耐熱性が高い。その中でもランタンを添加したものは最も表面積が高い。しかし、これまでの製法では、耐熱性、表面積的には、向上分があるが十分とは言えず、また触媒機能の観点からは、その性能を発揮できているとは言えない。すなわち、添加したランタンがジルコニア格子に一部しか置換していないために、酸素欠陥が生成が少ないと考えられ、ランタンを完全に置換することにより、新しい触媒機能が発現する可能性を持っている。本発明による方法によれば、ランタンのジルコニアへの置換が起こり、高表面積で、酸素欠陥をもつランタナジルコニア複合酸化物を合成できる。

#### 【0045】

また、本発明の方法でアルミナにランタン、バリウム、ストロンチウム、カリウムなどの元素を添加したところ、これまで以上にアルミナの耐熱性を向上することが可能になった。

## 【0046】

そのほか、本発明は、ペロブスカイト型酸化物、チタニア系酸化物、酸化すずなどの半導体酸化物にも用いることができ、広い応用範囲がある。

## 【0047】

図1及び図2に、本発明の方法をセリアジルコニアのマイクロマイクロエマルジョンを利用した合成を例にして従来のアルコキシド法と比較して模式的に示す。図1を参照すると、従来のアルコキシド法では、有機相（油相）中に界面活性剤を用いて水滴（水相）を形成したマイクロマイクロエマルジョンを形成する一方、セリウムアルコキシド及びジルコニウムアルコキシドを溶解した有機溶液を用意し、この有機溶液4をマイクロマイクロエマルジョンに添加、混合することでセリアジルコニアを合成する。

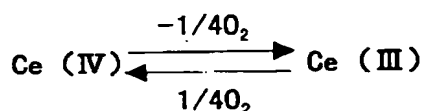
## 【0048】

これに対して、本発明の方法では、図2を参照すると、マイクロマイクロエマルジョン14の水相中に硝酸セリウムなどを溶解しておき、それにジルコニウムアルコキシドを添加混合することで、セリアジルコニアを合成する。即ち、マイクロマイクロエマルジョンの有機相中には1種類だけの金属アルコキシドを添加しておくものである。有機相中に複数の金属アルコキシドを存在させるとその安定性に差があるので、有機相が水と接触したときに均一な加水分解生成物が得られないのに対して、本発明の方法によればその不都合が解決されるものである。従って、3種類以上の金属元素の複合酸化物を合成する場合には、第3の元素以降は水相中に添加する。

## 【0049】

加水分解性有機金属化合物の加水分解反応は知られている。本発明によれば、有機相中の加水分解性有機金属化合物を水相とを接触させて加水分解反応を行うときに、水相中に第2の元素がイオンとして存在すると、加水分解反応生成物である水酸化物中に第2の元素が取り込まれることが見出された。この反応は水相中に第2の元素がイオンとして存在すれば起きるものであり、第2の元素が複合酸化物を生成できる元素であれば起きるものである。さらに、この反応では、有機金属化合物に含まれる第1の元素と水相中の第2の元素とが加水分解反応生成物、更に複合酸化物中に均一に分散、混合されることが可能になることも見出された。

## 【0050】



## 【実施例】

以下に実施例を用いて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0051】

## (実施例1)

内容積3リットルのビーカーにシクロヘキサン1850部とポリエチレン（ $n=5$ ）ノニルフェニルエーテル350部を入れ、硝酸セリウム0.13モルと蒸留水150部よりなる水溶液を加え攪拌した。

## 【0052】

室温下でマグネチックスターラーを用い攪拌して油中水型マイクロエマルジョン（水滴実測直径7.2nm）を作成した。

## 【0053】

ジルコニウムブトキシド0.13モルをシクロヘキサン200部に溶解させたジルコニウムアルコキシド溶液を別途作成し、これを上記マイクロエマルジョンに加え、室温下によく攪拌すると、ただちにビーカー内が白黄色に曇り（粒径10nm程度）、コロイド粒子が生成した。

## 【0054】

次に、コロイドの凝集を調節するためにアンモニア水でpHを8に調整した。さらに攪拌を約1時間続け熟成を行った。

## 【0055】

母液を炉別し、得られた沈殿をエタノールで3回洗浄し、80℃で一夜乾燥後、大気中700℃及び900℃で焼成して、セリウムとジルコニウムを含む複合酸化物（セリアジルコニア）を得た。複合酸化物のCe/Zrモル比は1/1であった。

## 【0056】

セリアジルコニアはZr格子にCeが高分散に置換した場合に、酸素吸蔵性能が高いことが知られている（Catal. Today, 74, 225-234 (2002), Y. Nagaiら）。そこで酸素吸蔵量を測定することで置換量を予測することができる。特に低温（300℃以下）における酸素吸蔵量は顕著にその影響を受ける。ここで酸素吸蔵量はCeの酸化、還元で表すことができる。即ち、

## 【0057】

## 【化1】

## 【0058】

上記実施例で得られたセリアジルコニアの酸素吸蔵能を、酸素パルス吸着法を用いて評価した。得られた酸素吸蔵能からセリウム利用率を計算し、結果を図3に示す。図3には、従来の共沈法で得られる最もよいCe利用率のデータを併せて示す。

## 【0059】

図3に見られるように、本発明によれば、低温焼成でも大きなCeの利用効率が得られており、これは複合水酸化物合成時からZrとCeの高分散が達成されていることを示す。このように本発明により製造したセリアジルコニアはこれまでにない低温活性の高い触媒原料として利用できることが判明した。

## 【0060】

(実施例2)

実施例1と同様にして、Zr/Ceモル比1/1のセリアジルコニアを焼成温度600℃で製造した。このセリアジルコニアにPt/Rhモル比5/1の金属触媒を担持させた。セリアジルコニアは触媒1Lに75g使用した。具体的には下記のようにした。

## 【0061】

コージェライト製ハニカム担体基材を純水に浸漬し、引き出した後、余分な水分を吹き払い、下記組成でスラリーを調製したものに

アルミナ粉末	120
重量部	
アルミナゾル（アルミナ含有率70質量%）	1
0重量部	
40重量%の硝酸アルミニウム水溶液	7
0重量部	

\* 30

## \*セリアジルコニア

75

重量部

純水

150

重量部

浸漬した。その後スラリーから取り出し、余分なスラリーを吹き払い、温度250℃で20分間乾燥した後、500℃で1時間焼成した。こうして触媒基材上に触媒担体層を形成した。

## 【0062】

10 次いで、触媒担体層を形成した触媒基材をジニトロジアンミン白金水溶液及び硝酸ロジウム水溶液に含浸し、引き上げた後、250℃で乾燥することで、Ptを2.0g/l、Rhを0.4g/l担持した。

## 【0063】

20 こうして得られたセリアジルコニアに担持した三元触媒の性能について確認した。触媒性能は、空燃比制御装置が接続されたエンジン（排気量2L）の排気系に触媒を設置し、空気/燃料=14.6（ストイキ）で維持し、その排気ガス温度を低温側から上昇させ、各排ガス成分を分析した。その結果から、浄化率が50%になった温度を求めて、50%浄化温度とした。

## 【0064】

さらに、この触媒を1000℃ストイキ、リーン雰囲気5時間保持した後、同様の性能試験を行った。結果を下記表1に合わせて示す。また、表1には、比較として従来の共沈法で製造した同一化学組成のセリアジルコニアを用いた場合を示す。

## 【0065】

【表1】

（表1）三元触媒の耐熱性、セリアジルコニアの製法の違い

セリアジルコニア	THC T50 (°C)	
	新品	1000℃促進耐久品
従来法	242	352
本考案	231	291

## 【0066】

この結果、実施例のセリアジルコニアは高温使用でも劣化が小さいことが判明した。CeとZrの分散が良い場合に、低温における酸素吸蔵性能が高いのみならず、その状態が高温耐久後でもある程度維持されたものと考えられる。

## 【0067】

(実施例3)

この実施例は、本考案の製造方法で合成した複合酸化物

50 が、初期から各々金属イオンの分散性が高いという特徴をさらに明確にするものである。それには、元々お互いに固溶しにくい金属イオンの組合せ、すなわち、Zr<sup>4+</sup>イオン（イオン半径0.839Å）に対してイオン半径の大きなLa<sup>3+</sup>イオン（イオン半径1.158Å）を置換する場合について検討した。このような組合せでは、従来法においては、1000℃程度で長時間焼成しないとLa<sup>3+</sup>イオンはZrO<sub>2</sub>中に完全には固溶しなかった。



## 【0068】

この実施例3における合成については、実施例1と基本的には同様に行った。実施例1との違いは、硝酸セリウムを硝酸ランタンに置き換えたこと、Laイオンの添加量が全金属イオンの20%であること、および焼成温度が600℃と幾分低いことの3点である。

## 【0069】

具体的には、容積3Lのビーカーに界面活性剤溶液を作り、それに、硝酸ランタン0.3モルを蒸留水140部を溶解した水溶液を滴下して攪拌し、マイクロエマルジョン液を作成した。次に、ジルコニウムブトキシド0.12モルをシクロヘキサン200部に溶解した溶液を滴下して、ジルコニウムブトキシドの加水分解を行った。直ちに、白色の曇りが生じた。その後、沈殿の凝集を制御するために、pHを8.5に調節した。その後、1時間攪拌を続け、生成物の熟成を行った。洗浄、濾過、乾燥は実施例1と全く同様に行った。焼成は空气中600℃、2h行った。なお、比較の触媒は既報に従って調製し、同様の焼成を行った。

## 【0070】

このように実施例1と同様に合成した本考案のランタナジルコニアをX線回折法により測定し、(111)面の面間隔を求めた。

## 【0071】

得られた600℃焼成ランタナジルコニアの試料を、X線回折法により測定し、(111)面間隔を求めた。結果を図4に示す。比較のために、従来法である共沈法及びアルコキシド法で製造した同様のランタナジルコニアの対応するデータも示す。

## 【0072】

図4において、実線で示した直線はZrO<sub>2</sub> (La含有率0)とLaZrO<sub>3.5</sub> (La含有率50%)の組成における理論的結晶格子の(111)面間隔の値の間を結ぶ直線であり、各組成(La含有率)における計算上の面間隔を表す。共沈法や従来のアルコキシド法によるものは理論値より短い格子定数であり、Laの多くがZ\*

\*rO<sub>2</sub> 結晶格子に置換していないことを表している。それに対して、本考案の実施例のランタナジルコニアは完全に理論値どおりの面間隔になっており、La<sup>3+</sup>イオンがZrO<sub>2</sub> 格子にほぼ完全に置換されたことが示された。

## 【0073】

## (実施例4)

アルミナ系では明瞭な結晶構造を作らないために、第2元素の置換量を結晶構造から明確にすることはできない。しかし、ランタンなどの添加元素はアルミナの表面積を増大することが知られており、それを検証することができる。

## 【0074】

基本的に実施例1と同様の方法で行った。容積3Lのビーカーに界面活性剤溶液を作り、それに、硝酸ランタン5部とを蒸留水80部を溶解した水溶液を滴下して攪拌し、マイクロエマルジョン液を作成した。次に、アルミニウムイソプロポキシド0.22モルをシクロヘキサン200部に溶解した溶液を滴下して、アルミニウムイソプロポキシドの加水分解を行った。直ちに、白色の曇りが生じた。その後、沈殿の凝集を制御するために、pHを8.5に調節した。その後、1時間攪拌を続けた生成物の熟成を行った。その後の洗浄、濾過、乾燥は実施例1と全く同様に行った。焼成は空气中600℃、2h行った。なお、比較のアルミナ触媒担体は既報に従って調製し、同様の焼成を行った。

## 【0075】

ランタンを添加していないアルミナ粉末(アルコキシド法)、そのアルミナ粉末に酸化ランタン粉末を添加混合した混合粉末、共沈法で合成したランタン添加アルミナ粉末、本発明の方法で合成したものを、それぞれ900℃で焼成後、その表面積を測定した。結果を表2に示す。

## 【0076】

## 【表2】

(表2) 製造法によるアルミナ耐熱性への影響

900℃, 2h焼成時の表面積 (m <sup>2</sup> /g)	
アルミナのみ	111
アルミナ+酸化La	112
共沈法	85
本考案	195

## 【0077】

従来法ではアルミナに酸化ランタンを添加しても、表面

積は実質的に増大しないかむしろ低下したが、本発明の方法によれば表面積が実質的に増大していることが認め

られる。これは、これまでの実施例と同様に本発明の複数のイオンの均一化の効果により発現したものと考えられる。

#### 【0078】

##### (実施例5)

一般的なゾルゲル法では、バリウムはアルコキシドが不安定であるので、バリウムアセチルアセトナートをを用いられる場合が多い。そこで比較用に、バリウムアセチルアセトナートとアルミニウムアセチルアセトナートを1-ヘキサノールに溶解して用いた。その時、Baイオンは全金属イオンに対して2原子%となるように添加した。そこに、加水分解に必要な量の約10倍の水を添加して、加水分解を行った。60℃で1時間攪拌し、熟成した後、ろ過乾燥した。

#### 【0079】

一方、実施例として、酢酸バリウムの水溶液を水相とし、有機相にアルミニウムアセチルアセトナート/1-\*

\*ヘキサノール溶液を用いて実施例1と同様にポリオキシエチレン (n=10) オクチルフェニルエーテルを界面活性剤として用いて油中水マイクロエマルションを作成し、これにアルミニウムアセチルアセトナートを1-ヘキサノールに溶解したものを、上記と同じ元素比 (A:La=98:2) になるように添加し、特別の加熱はせず、約40~30℃として、スターラーで1時間攪拌して合成を行った。

#### 【0080】

10 表3にバリウムを添加していないアルミナ (アルコキシド法)、上記のアセチルアセトナートをを用いたゾルゲル法バリウム添加アルミナ、及び実施例で合成したバリウム添加アルミナについて、それぞれ900℃、2時間焼成後の表面積を示す。

#### 【0081】

##### 【表3】

(表3) 製造法によるBa添加アルミナ耐熱性への影響

900℃, 2 h 焼成時の表面積 (m <sup>2</sup> /g)	
アルミナのみ	111
ゾルゲル法	105
本考案	187

#### 【0082】

実施例では大きな表面積を維持し、バリウム添加によりアルミナ担体としての耐熱性が向上した。一方、従来法のゾルゲル法では、逆に表面積が幾分低下した。その原因はゾルゲル法のバリウムの分散度が悪く、バリウムの高濃度の部分でアルミナとの反応が進んだためと考えられる。またゾルゲル法では加水分解の分散制御 (凝集度を小さくする) が難しく、初期の状態で粒子が密に凝集していることも一因であると考えられる。

#### 【0083】

このように本発明の方法では出発原料が異なっても、マイクロエマルションの油相及び水相にそれぞれ金属イオンを添加することにより、イオンの分散度が高く、耐熱性の高い酸化物を合成できる。即ち、本発明の製法はアルコキシドに限定されず、加水分解する有機金属化合物一般に適用できるものである。

#### 【0084】

##### (実施例6)

実施例1と同様にして、ただし、水相として硝酸ストロ

ンチウム及び硝酸ランタンの2種類の金属塩を溶解した水溶液を用い、マイクロエマルションを作成した後、これにジルコニウムブトキシドのシクロヘキサン溶液を添加して、加水分解を行った。配合比はZr:La:Srのモル比で1:0.2:0.2とした。合成温度は特別の加熱はせず、約40~30℃とし、合成時間は1時間とした。

#### 【0085】

比較のために共沈法により、複合酸化物を合成した。原料は硝酸ジルコニウム、硝酸ランタン、硝酸ストロンチウムを用いた。水溶液を作り、それを最終のpHが11.5となるように用意したアンモニア水溶液に滴下した。ゆっくりと攪拌を1時間続け熟成した。その後、乾燥、600℃の焼成を行った。

#### 【0086】

得られた複合酸化物をいずれも800℃、2時間焼成した後、表面積を表4に示す。

#### 【0087】

##### 【表4】

(表 4) 製造法のLaSrZr複合酸化物の耐熱性への影響

800℃, 2 h 焼成時の表面積 (m <sup>2</sup> /g)	
ZrO <sub>2</sub>	33
共沈法	47
本考案	92

## 【0088】

表 4 から、実施例のものは共沈法で得られたものと比べて、複合酸化物の 800℃焼成（熱処理）後の表面積が倍近くもあり、耐熱性が高いことが明らかである。この耐熱性の向上は、ZrO<sub>2</sub> 単独の耐熱性は低いので、本発明の方法により ZrO<sub>2</sub> に La, Sr が均一に分散、固溶したことによるものと推定される。

## 【0089】

この実施例では、水相中の 2 以上の元素を存在させた場  
合にも均一な複合酸化物を製造できることが示されてい  
る。

## 【0090】

## 【発明の効果】

本発明によれば、新規な複合酸化物の製造方法が提供さ

れ、この製法によれば複数の元素間の分散、混合が従来法と比べて原子レベルでより均一な複合酸化物を製造することが可能にされる。本発明の製法は新規なものであり、かつその原理は一般的なものであり、広く一般的な化合物に利用できるものである。

## 【図面の簡単な説明】

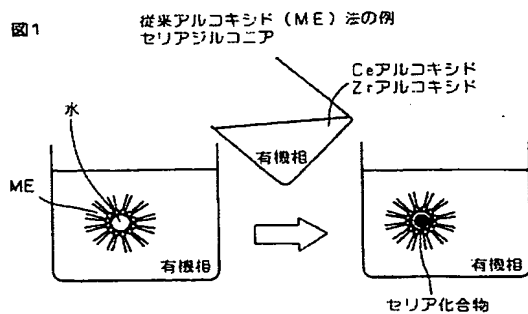
【図 1】 従来のアルコキシド法を模式的に説明する図である。

【図 2】 本発明の製法を図 1 と比較して模式的に説明する図である。

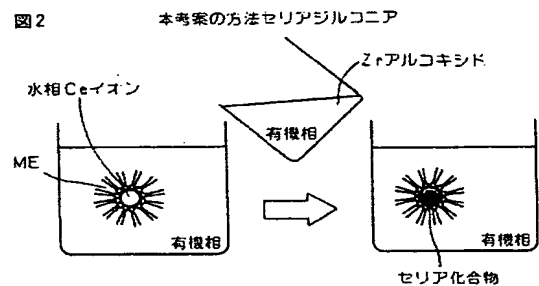
【図 3】 実施例と共沈法で製造したセリアジルコニアの酸素吸蔵能を比較したグラフである。

【図 4】 実施例及び従来法で製造したランタンジルコニアの格子間隔を示すグラフである。

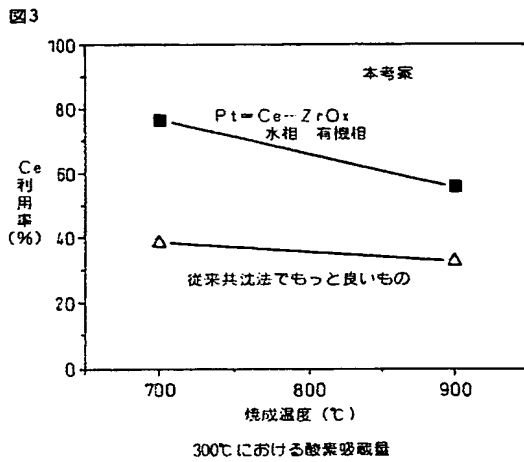
【図 1】



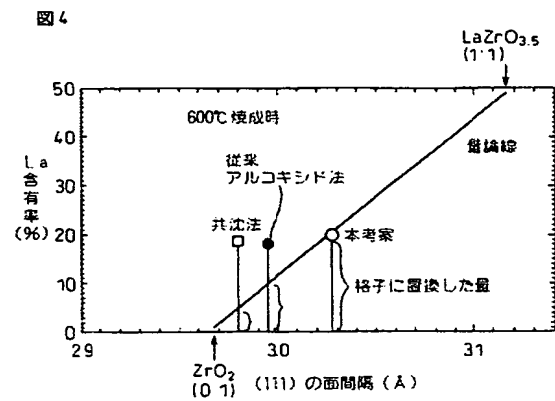
【図 2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

B 01 J 23/63  
B 01 J 32/00  
B 01 J 37/03  
C 01 F 7/16  
C 01 F 17/00  
C 01 G 25/00  
F 01 N 3/10

F I

C 01 F 7/16  
C 01 F 17/00  
C 01 G 25/00  
F 01 N 3/10  
B 01 D 53/36  
B 01 D 53/36  
B 01 J 23/56

テーマコード (参考)

4 G 0 7 6

Fターム (参考) 3G091 AA17 AA28 AB01 AB03 BA07 BA14 BA15 BA19 BA39 FB03  
FC08 GA06 GB01X GB04X GB06W GB10X GB17X GB19X  
4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 BA03X BA08X BA15X BA18X BA19X BA30X  
BA33X BA41X BA42X BB02 EA04  
4G042 DA02 DB11 DB12 DB31 DD03 DD04 DE06 DE09  
4G048 AA03 AB02 AC08 AD04 AE07 AE08  
4G069 AA01 AA03 AA08 BA01B BA21C BA27C BB06A BB06B BC12B BC13B  
BC16B BC42B BC43B BC51B BC71B BC75B BE06C BE11C CA03 CA09  
DA06 EA19 FA01 FA03 FB09 FB14 FB15 FB30 FC02 FC06  
FC10  
4G076 AA18 AB07 AB13 BA14 BA22 BA42 BD01 CA03 CA04 CA19  
CA28 DA01